

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-087182

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/028

H01G 9/00

(21)Application number : 09-264863

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 11.09.1997

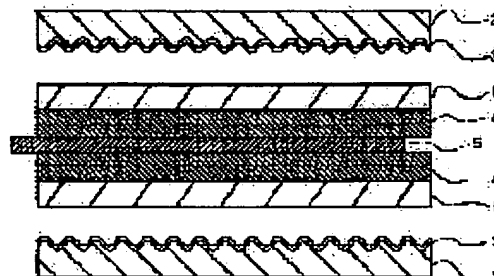
(72)Inventor : NANBA NORIYOSHI

(54) ORGANIC SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily manufacture an organic solid electrolytic capacitor with a device that does not require any complex control, by thermocompressing a rough-surface metal foil and a conductive macromolecular film.

SOLUTION: A fine hole is formed at a metal film 2 with a valve operation by etching and an oxide covering 3 is formed. Further, drying is made after washing using, for example, an organic solvent. Then, a cathode where a carbon paste 4 is applied to both surfaces of a cathode component metal 5 of, for example, a copper foil is held by a conductive macromolecular film 1, and the side of the oxide covering film 3 of the metal film 2 with a valve operation that becomes an anode is overlapped to the outside for heating and contact bonding under heating/pressurization conditions. In this case, heat bonding is made by applying a pressure of 300 kg/cm² or higher while heating to a temperature that is equal to or more than the softening point of a conductive macromolecular film and equal to or less than a decomposition point. Also, an organic acid is doped to the macromolecular film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-87182

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int. Cl.⁴
H 0 1 G 9/023
9/00

識別記号

P I
H 0 1 G 9/02 3 3 1 F
3 3 1 H
9/24 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-264963

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月11日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 南波 憲良

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 有機固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液体あるいは溶液を用いることなく、複雑な制御を必要としない装置で簡単に製造可能な有機固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に誘電体酸化皮膜を有する組面化金属箔と、この組面化金属箔に接触一体化して導電性高分子フィルムを有し、さらにこの導電性高分子層の別の面に陰電極を有する有機固体電解コンデンサであって、前記組面化金属箔と導電性高分子フィルムとが熱圧着されている有機固体電解コンデンサとした。

(2)

特開平11-87182

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に誘電体酸化皮膜を有する鋳面化金属箔と、この鋳面化金属箔に接触一体化した導電性高分子フィルムを有し、さらにこの導電性高分子層の別の面に陰電極を有する有機固体電解コンデンサであって、前記鋳面化金属箔と導電性高分子フィルムとが熱圧着されている有機固体電解コンデンサ。

【請求項2】 前記導電性高分子フィルムは、有機酸をドーパントとする有機溶剤可溶性導電性高分子である請求項1の有機固体電解コンデンサ。

【請求項3】 前記可溶性導電性高分子は、置換または非置換のポリアニリン、ポリピロールまたはポリチオフェンである請求項2の有機固体電解コンデンサ。

【請求項4】 表面に誘電体酸化皮膜を有する鋳面化金属箔に、導電性高分子フィルムを熱圧着し、さらにこの導電性高分子層の別の面に陰電極を形成する有機固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項5】 前記鋳面化金属箔に導電性高分子フィルムを、この導電性高分子フィルムの軟化点以上かつ分解点以下の温度であって、300 kg/cm²以上の圧力で熱圧着する請求項4の有機固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、小型で大容量、低等価直列抵抗（ESR）である固体電解コンデンサに関し、より詳しくは、導電性高分子フィルムを固体電解質として用いた有機固体電解コンデンサおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在パソコン等に使用されている高速プロセッサは、駆動時の消費電力が大きく、特にノートパソコン等の携帯機器では電源に制約があり、低消費電力化技術が盛んに採用され、実践されている。ところで、パソコン、携帯電話、VTR、デジタルカメラ等の携帯電子機器に、このような低消費電力化対策を行った場合、不要な回路をその都度切り離したり、必要のないときにはプロセッサ等を休止状態にしたりすることが頻繁に行われる。このため、電源側から見ると大きな負荷の変動が頻繁に起こることとなり、このような負荷変動に対応するための電源として、ノイズ吸収性能の優れたデカップリングコンデンサの必要性が急激に増大している。

【0003】ノイズ吸収性のよいコンデンサの条件として、低ESR（等価直列抵抗）であることが挙げられる。このような低ESRのコンデンサとしては、第1に積層セラミックコンデンサが挙げられ、近年その容量が

2

では、アルミニウム、タンタル等を使用した電解コンデンサが知られている。この電解コンデンサは、誘電体皮膜の欠陥による電氣的短絡を修復する機能を利用するために、弁作用を有する金属と組み合わせて使用される。すなわち、アルミニウム、タンタル、ニオブ等である。また、これらの電解コンデンサは、所定の周波数特性を有し、特に高周波側で抵抗（インピーダンス）が上昇する傾向にある。これは、イオン導電性の電解液を使用しているため、高周波領域ではイオンが追従しきれずに抵抗値が上昇してしまうからである。そして、このような周波数特性を改善する手段として、二酸化マンガ、TCNQ（テトラシアノキノジメタン）塩塩等が使用されているが、導電性が不十分であったり、熱安定性が不十分である等の問題を有していた。

【0005】さらに、近年、電解液の代わりに導電性高分子を用いた固体電解コンデンサが開発されている。導電性高分子は、電子伝導性であるため、比較的大きな粒子であるイオンの動きに制約される周波数依存性がなく、周波数特性が格段に改善される。

【0006】従来の固体電解コンデンサは、アルミニウム、タンタル、ニオブ等の弁作用を有する金属箔を電解エッチングして多孔質とし、さらにこれの表面を電解酸化して誘電体膜を形成したものや、微少金属粒子を焼結した多孔性ペレットの表面を酸化して誘電体化したものに、ピロール等のモノマーを電解重合または化学重合させたり、あるいはあらかじめ重合された高分子の溶液に浸漬させたりして、導電性高分子を形成させている。

【0007】固体電解コンデンサは、微少な空間内に導電性高分子層を成形する必要がある。このため、早くから電解重合法による成膜が種々検討されている。しかしながら、誘電体は絶縁物であり、これをそのまま電解法に用いることは困難である。このため、例えば特公平4-74853号公報に記載されているように、先ず化学重合で導電性膜を成膜してから電解重合を行う手法が検討されている。また、金などの針状電極等を用いて、樹脂状に電解重合を開始し、その後、条件を調整して均一な膜とする方法等も検討されている。しかし、これらの方法は、事前に化学重合を行ったり、針状の電極を用いるなど製造方法が極めて煩雑である。

【0008】また、特公平6-50710号公報に記載されているように、部分的に金属が露出した誘電体の金属面を起点として電解重合し、導電性高分子膜を形成し、その後陽極酸化して誘電体を修復する方法も提案されている。しかし、この方法では誘電体の再化成条件が難しく、化成が不十分で漏れ電流が多くなったり、酸化条件がきつくと導電性高分子が酸化されてしまい、信頼性が得られなくなってしまうことが多かった。化学重合だ

(3)

特開平11-87182

3

せ、その後ゆっくりと温度を上昇させて重合させる方法が実用化されている。この方法によれば、多孔性部分へのモノマーの浸透もよく、重合も十分に行われることから、高導電性の高分子が得られ、優れた特性となっている。しかしながら、低温での製造は吸湿性やエネルギーコストの点等多くの課題を有していた。

【0009】一方、例えば、特開昭62-29124号公報、特開平5-152168号公報、特開平6-45196号公報等に記載されているように、有機溶剤に可溶性導電性高分子も開発され、浸漬または塗布により製造しようとする試みもなされて、特に可溶性ポリアニリンが好ましく用いられている。しかしながら、溶剤に用いられているのは、N-メチル-2-ピロリドンの場合が多く、粘度、乾燥速度の点で満足できる結果は得られていない。また、高分子形成後にドーピングを行う場合は、微少な多孔質部分に均一にドーピングされる保証がなく、特性のバラツキ、あるいはドーピング不足から十分低い抵抗値が得られないといった問題があった。

【0010】あらかじめドーパントを含浸させた例は極めて少なく、例えば、シンセティック メタルズ 69 (1995) 245-246 に記載されているように、ドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとすると、キシレンに可溶となった例が報告されているにすぎない。

【0011】また、例えば、特開平6-45198号公報に記載されているように、電解コンデンサ等を大容量とする場合のスペーサーを用いた巻き込み方法において、コンデンサとしては無誘電なスペーサーを、電極分離機能を兼ね備えたものとする試みも知られている。すなわち、スペーサーに導電性高分子フィルムを用い、巻き込んだ後にモノマーを含浸させて重合する方法も提案されている。しかし、この方法ではスペーサー機能を導電性高分子フィルムが果たすこととなるが、誘電体との界面はモノマーまたは高分子溶液から、必要とする導電性高分子フィルムを形成しており、モノマーまたは高分子溶液の液体あるいは溶液を用いることとなり、工程上の煩雑さは解消されない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液体あるいは溶液を用いることなく、複雑な制御を必要としない装置で、簡単に製造可能な有機固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち上記目的は、以下の構成により達成される。

(1) 表面に誘電体酸化皮膜を有する粗面化金属箔と、この粗面化金属箔に接触一体化した導電性高分子フィルムを有し、さらにこの導電性高分子の別の面に陰電極を有する有機固体電解コンデンサの製造方法。

4

(2) 前記導電性高分子フィルムは、有機酸をドーパントとする有機溶剤可溶性導電性高分子である上記

(1)の有機固体電解コンデンサ。

(3) 前記可溶性導電性高分子は、置換または非置換のポリアニリン、ポリピロールまたはポリチオフェンである上記(2)の有機固体電解コンデンサ。

(4) 表面に誘電体酸化皮膜を有する粗面化金属箔に、導電性高分子フィルムを熱圧着し、さらにこの導電性高分子の別の面に陰電極を形成する有機固体電解コンデンサの製造方法。

(5) 前記粗面化金属箔に導電性高分子フィルムを、この導電性高分子フィルムの軟化点以上かつ分解点以下の温度であって、300 kg/cm²以上の圧力で熱圧着する上記(4)の有機固体電解コンデンサの製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の有機固体電解コンデンサは、表面に誘電体酸化皮膜を有する粗面化金属箔と、この粗面化金属箔に接して導電性高分子フィルムを有し、さらにこの導電性高分子フィルムの別の面に陰電極を有する有機固体電解コンデンサであって、前記粗面化金属箔と導電性高分子フィルムとが熱圧着されているものである。

【0015】導電性高分子は、一般に有機溶剤に不溶であるために、電解重合法以外の方法ではフィルムとして得ることは困難とされている。従って、白金等の一定の面積を有する板状の電極表面に、電解重合により導電性高分子膜を形成し、これを剥離、洗浄後乾燥して以下の工程に使用する。この場合、重合に使用されるモノマーには、好ましくはピロール、アニリン、チオフェン、フラン等、およびこれらの誘導体等が挙げられる。

【0016】可溶性ドーパントには制約があるが、好ましくはp-トルエンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸、またはそれらの塩や、リン酸等が好ましく使用できる。また、ナフタレン等を懸濁状態で重合させてもよい。

【0017】導電性高分子フィルムの作製方法としては、有機溶剤溶液からのキャスト法を好ましく挙げることができる。この場合、有機溶剤に可溶となるように、モノマーまたは重合方法に工夫が必要である。すなわち、モノマーにアルキル基等の置換基を導入したり、重合後のモルホロジーが溶解性に有効なように重合させることが必要である。このような例として、例えば、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等で置換されたチオフェン、あるいはピロールの重合体、およびこれらの共重合体等を好ましく挙げることができる。より好ましくは、化学重合法で合成したポリアニリン等を溶剤に溶解し、キャストして成形したフィルム等を挙げること

(5)

特開平11-87182

7

性の大きなN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。これらの溶媒は、通常0.2~20重量%、好ましくは1~10重量%用いる。フィルムの厚みは、好ましくは0.1~1000 μ m、より好ましくは1~500 μ m、特に10~100 μ mの範囲が好ましい。フィルムの厚みを決める際には加熱圧着による厚みの減少を考慮するとよい。

【0026】得られた高分子フィルムにドーパントをドーピングする方法としては、有機酸の溶媒に、高分子フィルムを浸漬等すればよい。十分な導電性が得られ、かつ安定性の高い酸としては、解離定数pKaが4.8以下のプロトン酸が好ましい。具体的には、過塩素酸、ホウフッ化水素酸、硫酸、硝酸等の無機酸；酢酸、 α -ヒドロキシ酸、ペンタデカフルオロオクタノ酸、ペンタフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、モノプロモ酢酸、モノクロロ酢酸、シアノ酢酸、アセチル酢酸、ニトロ酢酸、トリフェニル酢酸等の脂肪族カルボン酸；安息香酸、*m*-プロモ安息香酸、*o*-クロロ安息香酸、*p*-, *m*-, *o*-ニトロ安息香酸、*p*-, *m*-, *o*-ニトロ安息香酸、2,4-ジニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ピクリン酸、トリメチル安息香酸、*p*-, *m*-シアノ安息香酸、チモールブルー、サリチル酸、5-アミノサリチル酸、*o*-メトキシ安息香酸等の芳香族カルボン酸；1,6-ジニトロ-4-クロロフェノール、2,4-ジニトロフェノール、2,6-ジニトロフェノール、*p*-オキシ安息香酸、プロモフェノールブルー等のフェノール誘導体；マンデル酸、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸等のジカルボン酸等の置換カルボン酸； α -アラニン、 β -アラニン、グリシン等のアミノ酸；グリコール酸、チオグリコール酸、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸等の多価カルボン酸を挙げることができる。

【0027】また、メタニル酸、スルファニル酸、アリルスルホン酸、ラウリル硫酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸、1-ドデカンスルホン酸、3-シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸等のアルキルスルホン酸；ベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、

8

ベンゼンスルホン酸、3,5-ジクロロ-2-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ジエチルベンゼンスルホン酸、ジプロピルベンゼンスルホン酸、ジブチルベンゼンスルホン酸、トリメチルベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸；メチルナフタレンスルホン酸、エチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ペンチルナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、ヘプチルナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、ノニルナフタレンスルホン酸、デシルナフタレンスルホン酸、ウンデシルナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、ペンタデシルナフタレンスルホン酸、オクタデシルナフタレンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸、ジエチルナフタレンスルホン酸、ジプロピルナフタレンスルホン酸、ジイソプロピルナフタレンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、ジペンチルナフタレンスルホン酸、ジヘキシルナフタレンスルホン酸、ジヘプチルナフタレンスルホン酸、ジオクチルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、トリメチルナフタレンスルホン酸、トリエチルナフタレンスルホン酸、トリプロピルナフタレンスルホン酸、トリブチルナフタレンスルホン酸等のアルキルナフタレンスルホン酸；さらには、アミノナフトールスルホン酸、カンファースルホン酸、アクリルアミド- γ -ブチルスルホン酸、アントラキノンスルホン酸、イソキノリンスルホン酸等、さらには多官能スルホン酸も用いることができる。例えば、エタンジスルホン酸、プロパンジスルホン酸、ブタンジスルホン酸、ペンタンジスルホン酸、ヘキサンジスルホン酸、ヘプタンジスルホン酸、オクタンジスルホン酸、ノナンジスルホン酸、デカンジスルホン酸等のアルキルジスルホン酸；ベンゼンジスルホン酸、トルエンジスルホン酸、エチルベンゼンジスルホン酸、プロピルベンゼンジスルホン酸、ブチルベンゼンジスルホン酸、ジメチルベンゼンジスルホン酸、ジエチルベンゼンジスルホン酸、ジプロピルベンゼンジスルホン酸、ジブチルベンゼンジスルホン酸等のアルキルベンゼンジスルホン酸；ナフタレンジスルホン酸およびメチルナフタレンジスルホン酸、エチルナフタレンジスルホン酸、プロピルナフタレンジスルホン酸、ブチルナフタレンジスルホン酸、ペンチルナフタレンジスルホン酸、ヘキシルナフタレンジスルホン酸、ヘプチルナフタレンジスルホン酸、オクチルナフタレンジスルホン酸、ノニルナフタレンジスルホン酸、ジメチルナフタレンジスルホン酸、ジエチルナフタレンジスルホン酸、ジプロピルナフタレンジスルホン酸、ジブチルナフタレンジスルホン酸、ジペンチルナフタレンジスルホン酸等のアルキルナ

(5)

特開平11-87182

9

ラキノンジスルホン酸、フェナントレンジスルホン酸、フルオレノンジスルホン酸、カルバゾールジスルホン酸、ジフェニルメタンジスルホン酸、ビフェニルジスルホン酸、ジフェニルサルホンジスルホン酸、ターフェニルジスルホン酸、ターフェニルトリスルホン酸、ナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物、アントラセンスルホン酸-ホルマリン縮合物、フルオレンスルホン酸-ホルマリン縮合物、カルバゾールスルホン酸-ホルマリン縮合物等が挙げられる。

【0028】さらには、ソーダントブラウン7、ブリリアントブルー ECF、アシッド エロー3、アシッド エロー23、アシッド ブルー74、アシッド ブルー92、リアクティブ ブルー19、リアクティブ ブラック5、リアクティブ イエロー13、リアクティブ イエロー14、リアクティブ イエロー17等の分散性染料あるいは反応性染料が使用できる。

【0029】また、本発明で使用する有機酸はポリマーであってもよい。例えばポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、スルホン化スチレン-ブタジエン共重合体、ポリアリルスルホン酸、ポリメタリルスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリハロゲン化アクリル酸、ポリイソプレンスルホン酸、N-スルホアルキル化ポリアニリン、核スルホン化ポリアニリン等がある。また、ナフィオン（デュポン社登録商標）等のフッ素重合体もポリマーとして使用できる。

【0030】本発明において、高い導電率が得られる有機酸として、 $pK_a = 4.5$ 以下の酸が好ましいが、ポリマーのイオン化ポテンシャルが小さければ、 $pK_a = 4.5$ *
式(II)



【0033】還元剤としては、フェニルヒドラジン、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等のヒドラジン化合物、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素リチウム等の水素化金属化合物等を用いることができる。特に好ましくは、還元反応後に残渣を生じない点で、ヒドラジン水和物、フェニルヒドラジンが好ましい。

【0034】このようにして得られた高分子、好ましくはイミノ-p-フェニレン構造単位を主たる繰り返し単位として有するポリアニリンを、所定の溶剤に溶解し、さらにこの溶液を適当な基材上にキャスト、乾燥させて高分子フィルムを作製する。次いで、この高分子フィルムを、有機酸アニオンを対イオンとする第二鉄塩を溶解させた溶液（ドープ液）に浸漬させ、酸化処理することにより、導電性を高めることができる。

10

*5を超え、電子親和力が小さい酸でもかまわない。例えば、電子吸引性置換基であるアルコキシ置換アニリンの重合体等が挙げられる。具体的には、メトキシアニリン、エトキシアニリン、イソプロポキシアニリン、ブトキシアニリン、2,4-ジメトキシアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、5-クロロ-2-メトキシアニリン、5-クロロ-2-エトキシアニリン、3-フェノキシアニリン、4-フェノキシアニリン等が挙げられる。特に好ましい酸としては、一般に、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸や、エタレンジスルホン酸等の多価有機酸が挙げられる。このような有機酸の濃度は、通常1~30重量%、特に10~20重量%の範囲が好ましく、浸漬時間は、好ましくは1分以上、24時間以内浸漬する。導電性は浸漬時間に依存し、一般には長期間浸漬した方が導電性は高くなるが、ポリマーが劣化する場合もあるので、100時間を超えることは避けるべきである。

【0031】通常、上記方法では、ドーピングに時間を要するので、例えば、高分子に上記例示のポリアニリンを用いる場合、好ましくは下記の式(II)で示される構造のポリアニリンに還元した後、有機酸アニオンを対イオンとする第二鉄塩を用いて酸化することが好ましい。式(II)の構造を有するポリアニリンを酸化することにより、上記式(I)で示される構造となり、導電性を示すこととなる。

【0032】

【化2】

(イミノ-p-フェニレン型)

【0035】このようなドープ液は、例えば特開平1-170616号公報に記載されているように、通常、水酸化第二鉄に過剰の有機酸を反応させることにより得られる。過剰な有機酸を用いることから、このようなドープ液は過剰な有機酸アニオンを含有している。上記水酸化第二鉄は、例えば塩化第二鉄や、硫酸第二鉄の水溶液をアルカリで中和し、得られた沈殿を洗浄することにより得ることができる。

【0036】ここで、使用できる有機酸は上記したものと同様である。ドープ液中の第二鉄イオンと有機酸のモル比は、ドーピングが進行する限りは限定されないが、通常、有機酸/第二鉄イオンの等量比で、1~200であり、特に1~100の範囲が好ましい。

【0037】以上のようなドーピング処理の後、導電性を高めるために、さらに、導電性を高めるための処理を行うことができる。

11

上記で例示したポリアニリンに限定されず、溶媒可溶性導電性ポリマーであれば同様に使用できる。たとえば、ポリブチルチオフェン、ポリヘキシルチオフェン、ポリオクチルチオフェン、ポリドデシルチオフェン等のポリアルキルチオフェンおよびこれらの共重合体、ポリブチルピロール、ポリヘキシルピロール、ドデシルピロールなどのポリアルキルピロールおよびこれらの共重合体などがある。また、比較的長鎖のアルキル基で置換された有機酸をドーピングして可溶化したものを用いてもよい。

【0039】本発明に使用可能な誘電体としては、好ましくはアルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ジルコニウム、マグネシウム、ケイ素などの弁作用を有する金属の酸化物を挙げることができる。その形態としては、高純度金属箔をエッチング処理した物が好ましい。したがって、エッチドアルミニウム箔を表面酸化したものが最も好ましい。エッチング方法は公知の技術により行えばよく、一般に化学エッチングあるいは電気化学エッチング法を用いることができる。アルミニウムの場合はA1箔を脱脂、表面皮膜の溶解など前処理後に塩酸を主とする電解液中で電解することによって、多孔質とし、表面積を飛躍的に増大させる。エッチング終了後、超音波洗浄によって付着したC1ーおよび粉状A1を取り除く。次いで、アノード酸化により誘電体皮膜を形成させる。アノード酸化は、ホウ酸-ホウ酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウムなどの中性電解質の溶液を用いて定格電圧の130%~200%の電圧を与えて行う。アノード酸化の前にA1箔を稀硫酸中に浸漬して、銀ペーナイト皮膜[A1₂O₃・xH₂O (x=2.0~2.7)]を形成させると、バリヤー皮膜生成の効率がよく、またモレ電流が少なくなる。

【0040】あるいは、Ni箔のように堅くて丈夫な薄膜をエッチングした面に、アルミニウム等をメッキし、酸化することで誘電体膜としてもよい。この方法によれば、加熱、圧着時に微細孔壁面が傷つく危険性が小さくなり、歩留まりが向上する。表面酸化膜の厚さは、通常0.03~0.1μm程度であり、表面の微細孔は通常5~3000μF/cm²程度、好ましくは10~200μF/cm²程度である。

【0041】このようにして作製された薄膜の金属側にリード線をスポット溶接などにより取り付けした後、金属箔の誘電体膜側に導電性高分子フィルムとを積層し、導電性高分子フィルムの軟化点以上かつ分解点以下の温度、好ましくは100℃~200℃、特に130℃~180℃に加熱しながら、300kPa/cm²以上の圧力、好ましくは300kPa/cm²~800kPa/cm²、特に500kPa/cm²~700kPa/cm²の圧力をかけて、好ましくは10分~2時間、特に30分~60分加熱圧着する。冷

却後、中央の陰極形成金属5の端部5aを陰極の取り出し電極として前記外部電極6と共にリード線等

(7)

特開平11-87182

12

ことによって、微細な空間に導電性ポリマーが入り込み、確実に充填される。また、密度が高まり導電性がより高まる。

【0042】このような方法は、例えば、米国特許第4426633号、特公平5-9921号公報に記載されているように、低抵抗のポリマPTCの電極となる金属箔を接着する際に利用されている。すなわち、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデンとカーボンブラックのような導電性フィラーを混合したPTC素体とエッチングなどにより粗面化したNi箔を積層、加熱圧着している。この場合は、誘電体層はなく、導電性が要求されているが、きわめて小さい抵抗値が得られる。顕微鏡での観察によれば、電極箔の微細空間にPTC素体が完全に充填されている。この例では、導電性をえることが目的であり、本発明の目的、材料系とは異なる。導電性ポリマフィルムにはカーボンペースト、ついで銀ペーストを塗布し、電極を取り出す。次いで、全体を樹脂封止してもよい。

【0043】あるいは、陰極となる銅等の金属箔の両面にカーボンペーストを塗布し、この両側に陽極となる誘電体膜を有するA1箔等を積層して、加熱圧着してもよい。両側をエッチング、酸化誘電体膜を形成したA1箔を中心にして陽極とし、両側に導電性ポリマ、カーボンペースト、銀ペーストあるいは金属箔をこの順に積層して、加熱圧着してもよいが、熱プレスからの熱の伝わりを考慮すると、プレス側に誘電体膜が存在する前者の方が好ましい。

【0044】さらに、同様の構造を繰り返して積層構造とすることで、全容量を増加させることがきわめて容易に可能となる。

【0045】次に、本発明の有機固体電解コンデンサの具体的な構成例について、図を参照しつつ説明する。図1、2は本発明の固体電解質コンデンサの具体的な構成例を示す微断断面図である。

【0046】例えば、図1に示すように、好ましくは膜厚50~800μmの弁作用を有する金属箔2にエッチングにより微細孔を形成し、さらに酸化被膜3を形成する。さらに水洗、有機溶媒等で洗浄後、乾燥させる。次いで、銅箔等の陰極構成金属5の両面にカーボンペースト4を塗布した陰極を、導電性高分子フィルム1で挟み、その外側に陽極となる前記弁作用を有する金属箔2の酸化被膜3側を重ねて、上記加熱・加圧条件下、加熱圧着する。

【0047】これを所定の大きさに切断し、図2に示すように外側の弁作用を有する金属箔2に外部電極6接続して陽極とし、中央の陰極構成金属5の端部5aを陰極の取り出し電極として前記外部電極6と共にリード線等

(8)

特開平11-87182

13

コン、携帯電話、ビデオ、デジタルカメラ等、大容量で低ESRの要求される電子機器の電源バイパス用コンデンサ等として、幅広い用途に使用される。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明する。ポリアニリンおよびポリアニリン組成物は、Y.CAG,A.ANDERETTA,A.J.HEEGER,POLYMER,30(1989)2305. 特開平6-508390号公報、および特開平7-331067号公報に基づいて合成した。

【0050】＜キノンジイミン・フェニレンジアミン型導電性ポリアニリンの製造＞攪拌装置、温度計、直管アダプタを備えた1リットルの3口フラスコに蒸留水600g、35%塩酸50mlおよびアニリン40g（0.43モル）を順に入れてアニリンを溶解させた。別に、氷冷しながら、蒸留水149.3gに97%濃硫酸43.4g（0.43モル）を加えて、硫酸水溶液を調製した。この硫酸水溶液を上記セパラブル・フラスコに加え、フラスコ全体を-4℃まで冷却した。次に、蒸留水220gにペルオキソ二硫酸アンモニウム98g（0.43モル）を加え、溶解させて酸化剤水溶液を調製した。

【0051】フラスコ全体を恒温槽を用いて、反応温度を-3℃以下に保持、攪拌しながら、アニリンの酸性水溶液に上記ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液をゆっくり（1ml/分以下）滴下した。最初、無色透明な溶液は、次第に緑青色から黒緑色となり、やがて黒緑色の粉末が析出してきた。

【0052】この粉末析出時の反応は、発熱するが、高分子重合体を得るためには、反応温度を0℃以下、好ましくは-3℃以下に抑える必要がある。粉末析出後は、ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液の滴下速度を10倍程度速めても構わないが、反応温度は-3℃以下に保つように調整することが必要である。約7時間をかけて、ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液の滴下を終了した後、更に1時間、-3℃以下の温度で攪拌した。

【0053】得られた重合体を濾別し、水洗、アセトン洗浄後、50℃にて減圧乾燥した。黒緑色のキノンジイミン・フェニレンジアミン型導電性ポリアニリン43gを得た。これを直径13mm、厚さ0.7mmに加圧成形して導電率を測定したところ、14S/cmであった。

【0054】＜脱ドーピングによるキノンジイミン・フェニレンジアミン型溶剤可溶型ポリアニリンの製造＞上記ドーブされている導電性ポリアニリン粉末35gを2Nアンモニア水400ml中に加え、冷却しながらホモジナイザーにて5000rpm、5時間攪拌した。混合物は、黒緑色から青紫色に変化した。

【0055】桐山ルートにて粉末を濾取し、次いでビー

14

錫色の脱ドーピングした溶剤可溶キノンジイミン・フェニレンジアミン型ポリアニリン粉末28gを得た。このポリアニリンはN-メチル-2-ピロリドンに可溶であり、溶解度は8g/100g（7.4%）である。

【0056】＜導電性フィルムの作製：作製例1＞上記ポリアニリン0.5gとドデシルベンゼンスルホン酸1.8gを窒素雰囲気中でよく混合した後、キシレン25gに懸濁し、超音波洗浄器で48時間攪拌した後、遠心分離器で不溶物を沈殿させ、デカンテーションで除去した。得られたキシレン溶液をポリエステルフィルム上に塗布し、120℃で1時間乾燥し、フィルムを得た。アセトンで洗浄し、乾燥させた。このフィルムをデジタル・マルチメータで測定した導電率は80S/cmであった。

【0057】＜導電性フィルムの作製：作製例2＞ポリビニルスルホン酸ナトリウム25%水溶液をイオン交換樹脂を用いて酸型とした水溶液を、濃縮固化させた。別に、硫酸第二鉄の水和物1.47gを蒸留水50gに加熱溶解して、赤褐色透明な溶液を得た。攪拌しながらこれに、5N水酸化ナトリウム水溶液3.15gを添加して、コロイド状の水酸化鉄を得た。遠心分離した後、デカンテーションで上澄み液を棄て、次いで蒸留水を加えて攪拌洗浄した。廃液が200mlになるまで繰り返した。

【0058】このようにして得られた水酸化鉄コロイド溶液中に前記ポリビニルスルホン酸2.2gを加えた。発熱と共にコロイドが溶解して、透明赤褐色溶液を得た。これに全量が1lになるまで蒸留水を添加して、ポリビニルスルホン酸第二鉄水溶液（ドーブ液）を調製した。

【0059】N-メチル-2-ピロリドン90gにフェニルヒドラジン1.49gを溶解させ、次いで前記溶剤可溶キノンジイミン・フェニレンジアミン型ポリアニリン10gを溶解させた。溶液は、濃青色から黒褐色に変色し、同時に窒素ガス発生が認められる。この溶液を減圧濾過後、ガラス板上にキャストし、120℃、1時間乾燥させて、膜厚20～45μmのポリアニリンフィルムを作製した。このフィルムを前記ドーブ液に1時間浸漬して、50℃1時間乾燥させた。フィルムの導電率は43S/cmであった。

【0060】＜導電性フィルムの作製：作製例3＞溶剤可溶キノンジイミン・フェニレンジアミン型ポリアニリン0.5gとカンファースルホン酸0.65gを窒素雰囲気中でよく混合した、m-クレゾール10.4gを加え、超音波洗浄機で48時間処理した後、遠心分離器で不溶物を分離し、デカンテーションで除去した。得られた溶液をガラス板上にキャストし、150℃で1時間乾

(9)

特開平11-87182

15

イミン・フェニレンジアミン型ポリアニリン0.5gと
ドデシルベンゼンスルホン酸0.9gおよび3-ペンタ
デシルフェノール1.05gとを窒素雰囲気中でよく混
合した。この混合物をキシレン12.6gに加え、超音
波洗浄機で48時間攪拌した後、遠心分離器で不溶物を
分離し、デカンテーションで除去した。得られた溶液を
ガラス板上にキャストし、120℃で1時間乾燥してフ
ィルムを得た。フィルムをアセトンで洗浄して、3-ペ
ンタデシルフェノールを除去して、目的の導電性ポリ
アニリンフィルムを得た。フィルムの導電率は505/cm
であった。

【0061】＜固体電解コンデンサの作製＞

【実施例1】図1に示すように、エッチングにより微細
孔(25μF/cm²)を形成した膜厚70μmのアルミニ
ウム箔2を、10重量%アジピン酸アンモニウム水溶液
中で60℃、40Vで化成。酸化皮膜3を形成し、水
洗、アセトン洗浄後乾燥させた。酸化皮膜の膜厚は、
0.052μmであった。作製例1で作製した導電性高
分子フィルム1を2枚で、銅箔5の両面にカーボンペ
ースト4を塗布した陰極を挟み、その外側に陽極となる
アルミニウム箔2の酸化皮膜3側を重ねて、150℃、7
00kPa/cm²で20分間加熱、圧着した。

【0062】これを10mm×10mmに切断し、図2に示
すように外側の両アルミニウム箔2に外部電極6接続し
て陽極とし、中央の銅箔5を陰極5aとするコンデン
サNo.1とした。得られたコンデンサの周波数特性を測定
しその結果を図3に示す。

【0063】【実施例2】作製例2で作製した導電性高
分子フィルムを使用し、その他は実施例1と同様にして
コンデンサNo.2を作製した。

【0064】【実施例3】作製例3で作製した導電性高
分子フィルムを使用し、その他は実施例1と同様にして
コンデンサNo.3を作製した。

【0065】【実施例4】作製例4で作製した導電性高
分子フィルムを使用し、その他は実施例1と同様にして*

表 1

16

*コンデンサNo.4を作製した。

【0066】【実施例5】両面からエッチングしたアル
ミニウム箔に実施例1と同様の条件で陽極酸化して、誘
電体膜を形成した。この両面に作製例1で作製した導電
性高分子フィルムを置き、その外側には導電性カーボン
ペーストを塗布した銅箔を重ねて、130℃、700kPa
/cm²の圧力で20分間圧着した。これを、10mm×1
0mmに切断してコンデンサNo.5を作製した。

【0067】【実施例6】作製例2で作製した導電性高
分子フィルムを使用し、その他は実施例5と同様にして
コンデンサNo.6を作製した。また、得られたコンデン
サの周波数特性を測定し、その結果を図3に示す。

【0068】【実施例7】作製例3で作製した導電性高
分子フィルムを使用し、その他は実施例5と同様にして
コンデンサNo.7を作製した。

【0069】【比較例1】実施例1で使用した、誘電体
付きアルミニウム箔(10mm×10mm)にリード線をス
ポット溶接し、作製例1におけるポリアニリンおよびド
ーバント溶液に5分間浸漬し、乾燥後アセトンで2回洗
浄した。これを3回繰り返して電解質膜とした。この上
に、導電性カーボンペースト、銀ペーストの順に塗布
し、銀ペーストを用いてリード線を取り出して、コンデ
ンサNo.8とした。

【0070】【比較例2】比較例1と同じアルミニウム
箔を、溶剤可溶キノンジイミン・フェニレンジアミン型
ポリアニリンのN-メチル-2ピロリドン溶液に5分間
浸漬した。乾燥後さらに2回浸漬、乾燥を繰り返した。
最後にアセトンにて、3回洗浄後乾燥した。さらに、実
施例2のドーバント液に1時間浸漬後、アセトン洗浄して、
乾燥させコンデンサNo.9とした。

【0071】以上のコンデンサの初期容量、初期tan
δ、等価直列抵抗ESR、漏れ電流、および105℃保
存後における安定性試験の結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

コンデンサNo.	初期容量 (μF)	初期tan δ (%)	ESR (Ω)	漏電流 (μA)	保存後容量 (μF)	保存後tan δ (%)
1	24.3	0.1	0.09	0.07	24.1	0.2
2	24.4	0.7	0.10	0.10	24.2	0.8
3	24.2	0.6	0.08	0.12	24.0	0.8
4	24.5	0.7	0.10	0.10	24.4	0.7
5	24.6	0.1	0.10	0.11	24.4	0.1
6	24.5	0.7	0.11	0.12	24.3	0.8
7	24.4	0.2	0.12	0.18	24.2	0.4
8*	24.9	0.8	0.23	0.25	23.6	0.9
9*	24.2	0.5	0.25	0.20	24.0	0.5

(10)

特開平11-87182

17

18

【0073】

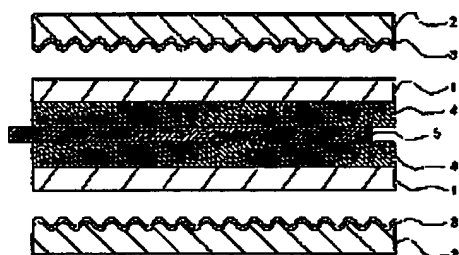
【発明の効果】以上のように本発明によれば、従来の電解重合法および低温での化学重合法、浸漬法と同等、またはそれ以上の均一な導電性高分子フィルムが得られ、また、コンデンサ作製工程に溶液を使用しないため、きわめて簡単な工程で、かつ均一な特性のコンデンサを得ることができる。

【0074】また、ドーピングが均一で、かつ余分な残留ドーパントもなく、信頼性に優れ、加熱・圧着により抵抗値（ESR）も十分に低く、周波数特性も優れているコンデンサを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体電解コンデンサの構成例を示す断面

【図1】



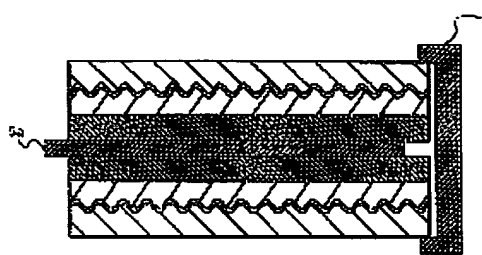
* 面概略図で、熱圧着前の状態を示した図である。

【図2】本発明の固体電解コンデンサの構成例を示す断面概略図で、熱圧着後、外部電極を装着した状態を示した図である。

【図3】本発明サンプル1と3のインピーダンス-周波数特性を示した図である。

- 1 導電性高分子フィルム
- 2 弁作用を有する金属箔（アルミニウム箔）
- 3 誘電体膜
- 4 導電性カーボンペースト層
- 5 陰極構成金属（銅箔）
- 6 外部電極

【図2】



【図3】

